

0.107 g Sbst.: 6.8 ccm NaOH .

$(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O})(\text{HCl})_2$. Ber. HCl 22.2. Gef. HCl 23.2.

Einfach salzaures Salz, $(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O})\text{HCl}$.

Beim Aufbewahren im Vakuumexsiccator über Kali ging das zweifach salzaure, gelbe Salz rasch in das violette, einfach salzaure über. Die Substanz wurde in feingepulvertem Zustand mit möglichst großer Oberfläche 14 Tage über Kali im Vakuum stehen gelassen und während der Zeit des öfteren neu verrieben. Der so erhaltenen tiefvioletten Körper gab folgenden Chlorwert:

0.3780 g Sbst.: 0.1938 g AgCl.

$(\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O})\text{HCl}$. Ber. Cl 12.21. Gef. Cl 12.60.

Die essigsame Lösung der Substanz färbt Seide, Wolle und Baumwolle violett an, aber nicht alkaliecht.

175. W. Strecke: Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Bortrichlorid, Chlorschwefel, sowie auf das Chlorid und die Ester der schwefligen Säure.

(Eingegangen am 11. April 1910.)

Organische Verbindungen haben mit Hilfe des Grignardschen Reaktion Khotinsky und Melamed¹⁾ erhalten, indem sie verschiedene Borsäureester mit magnesiumorganischen Verbindungen zusammenbrachten. Bei diesen Reaktionen wird stets nur ein Alkoholrest des Esters durch die Alkyl- oder Arylgruppe ersetzt, und da die zunächst entstehenden Borsäureester bei der Zersetzung mit Wasser verseift werden, so gelangt man schließlich zu den entsprechenden substituierten Borsäuren.

Da man von dem außerordentlich reaktionsfähigen Bortrichlorid vielleicht eine lebhaftere Einwirkung erwarten konnte, habe ich dieses Produkt auf Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen, in der Absicht, durch geeignete Versuchsbedingungen einen weitergehenden Ersatz der Chloratome durch Phenylgruppen zu erreichen und auch zu der von Michaelis²⁾ auf anderem Wege erhaltenen Diphenylborsäure zu gelangen. Dabei zeigte sich jedoch, daß auch bei dem Borchlorid nur ein Chloratom durch den Phenylrest ersetzt wird; denn es konnte, trotzdem Phenylmagnesiumbromid im Überschuß angewendet wurde, nach dem Zersetzen mit Wasser stets nur Phenylborsäure isoliert werden.

¹⁾ Diese Berichte 42, 3090 [1909].

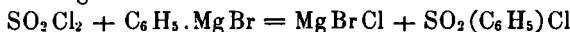
²⁾ Diese Berichte 15, 180 [1882], 27, 244 [1894]; Ann. d. Chem. 315, 19.

Da es interessant schien festzustellen, ob durch die Einführung der Phenylgruppe eine Verstärkung des bei der Borsäure so wenig ausgeprägten Säurecharakters stattgefunden habe, wurde der Versuch gemacht, die Säure mit $n/10$ -Natronlauge zu titrieren, und außerdem wurde die Leitfähigkeit bestimmt. Dabei ergab sich, daß sich die Säure zwar ebensowenig in der gewöhnlichen Weise titrieren läßt wie die Borsäure selbst, daß sie aber doch wesentlich stärker dissoziert ist als diese. Für das molekulare Leitvermögen der Phenylborsäure resultierte bei 25° der Wert 0.133. Berechnet man daraus den Dissoziationsgrad, indem man für das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung den Wert für die Benzoësäure, die fast die gleiche Anzahl Atome im Molekül enthält, mit 356 einsetzt, so erhält man den Wert 0.00037, während sich für die Borsäure aus der von Walker und Cormack¹⁾ bei 18° gefundenen Dissoziationskonstanten der Wert 0.00012 ergibt.

In der Reihe des Schwefels haben Wuyts und Cosyns²⁾ sowohl wie Taboury³⁾ die Einwirkung von Schwefel und Selen in elementarer Form auf Phenyl- und α -Naphthylmagnesiumbromid untersucht. Sie erhielten dabei Thiophenol und Phenyldisulfid, sowie in analoger Reaktion Thionaphthol und Naphthyldisulfid. Bei Verwendung von Selen entstanden die entsprechenden Selenide, sowie Selenophenol und Selenonaphthol. Außerdem erhielt Taboury gemischte Phenylsulfide, wenn das primäre Einwirkungsprodukt des Schwefels auf die magnesiumorganische Verbindung weiter mit Halogenalkyl behandelt wurde.

Da Versuche mit Chlorschwefel noch nicht vorlagen, wurde versucht Phenylmagnesiumbromid mit Schwefelchlorür ($S_2 Cl_2$) reagieren zu lassen, und es resultierte als Endprodukt Phenyldisulfid, $(C_6 H_5)_2 S_2$. Als Nebenprodukt trat Diphenyl auf. Da in dem Phenyldisulfid die Phenylgruppen unzweifelhaft mit je einem Schwefelatom in Verbindung stehen, so läßt sich aus dieser Reaktion der Schluß ziehen, daß auch im Schwefelchlorür die beiden Chloratome an je einem der beiden unter einander verbundenen Schwefelatome haften.

Von den Halogensauerstoffverbindungen des Schwefels hat Oddo⁴⁾ das Sulfurylchlorid auf Phenylmagnesiumbromid einwirken lassen und hat dabei schließlich Benzolsulfinsäure erhalten, was er mit den Gleichungen:



$SO_2 (C_6 H_5) Cl + C_6 H_5 Mg Br = C_6 H_5 Cl + C_6 H_5 SO (Mg Br O)$ erklärt. Die Einwirkung des Sulfurylchlorids lief also auf denselben Effekt hinaus, den Rosenheim und Singer⁵⁾ durch Einleiten von

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **77**, 5. ²⁾ Bull. soc. chim. [3] **29**, 689.

³⁾ Bull. soc. chim. [3] **29**, 761; Ann. chim. phys. [8] **15**, 5.

⁴⁾ Chem. Zentralbl. **1905**, I, 1145. ⁵⁾ Diese Berichte **37**, 2152 [1904].

Schwefeldioxyd in ätherische Lösungen von Organomagnesiumverbindungen erzielten.

Das Thionylchlorid zeigt im Gegensatz zu dieser Reaktion ein abweichendes Verhalten. Hier scheint ganz wie bei den einfachen, sauerstofffreien Chloriden nur ein Ersatz des Halogens durch das organische Radikal zu erfolgen, denn bei Versuchen mit Thionylchlorid und Phenyl- bzw. Benzylmagnesiumbromid wurden immer nur die entsprechenden Sulfoxide erhalten. Als Nebenprodukte konnten Diphenyl und Benzylsulfid beobachtet werden.

Analoge Reaktionen gab auch das *symm.* Athylsulfit, das aus Thionylchlorid und Alkohol dargestellt wurde. Hier wirkte das Phenylmagnesiumbromid augenscheinlich ähnlich wie bei den Borsäureestern nach der Gleichung:

$\text{SO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2 + 2\text{Mg BrC}_6\text{H}_5 = 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OMgBr} + \text{SO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$

ein, und in derselben Weise reagierte auch das Benzylmagnesiumbromid. Das isomere Äthylsulfit, dargestellt aus Silbersulfit und Äthyljodid, setzte sich mit Phenylmagnesiumbromid ebenfalls um, und zwar unter Bildung von Phenyl-äthyl-sulfon, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Da alle Reaktionen, die zu diesem Endprodukt führen, sowohl die Bildung des Esters aus Silbersulfit und Jodäthyl, als auch die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf den Ester, bei sehr mäßiger Temperatur verlaufen, sodaß Umlagerungen nicht wahrscheinlich sind, so dürfte dieses Resultat einen weiteren Beweis für die unsymm. Struktur der schwefligen Säure und ihrer Salze bilden.

In der fünften Reihe des periodischen Systems sind die Chloride der Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut von Pfeiffer und seinen Schülern¹⁾, ferner von Auger und Billy²⁾, von Sauvage³⁾, Hibbert⁴⁾ und schließlich von Pickard und Kenyon⁵⁾ bezüglich ihres Verhaltens gegen Organomagnesiumverbindungen eingehend studiert worden. Von Stickstoffverbindungen sind nur das Nitrosylchlorid von Oddo⁶⁾ und das Stickoxyd von Sand und Singer⁷⁾ in dieser Richtung untersucht worden.

Um das Verhalten des einfachen Chlorides NCl_3 kennen zu lernen, habe ich benzolische Chlorstickstofflösungen, wie man sie nach dem Verfahren von Hentschel⁸⁾ erhält, auf Phenylmagnesiumbromid und Äthylmagnesiumjodid einwirken lassen, konnte aber außer etwas Ammoniumsalz keine einheitlichen Reaktionsprodukte isolieren.

¹⁾ Diese Berichte 37, 4620 [1904]. ²⁾ Compt. rend. 189, 597.

³⁾ Compt. rend. 189, 674. ⁴⁾ Diese Berichte 89, 160 [1906].

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. 89, 262.

⁶⁾ Chem. Zentralbl. 1909, II, 694. ⁷⁾ Ann. d. Chem. 829, 190.

⁸⁾ Diese Berichte 80, 2642 [1897].

Experimentelles.

Bortrichlorid und Phenylmagnesiumbromid. 3 g Magnesiumspäne (3 Atom.) und 20 g Brombenzol, (3 Mol.) in Äther (50 ccm) gelöst, werden in Reaktion gebracht. In die mit Eis gekühlte Lösung des Phenylmagnesiumbromides werden mittels eines zweimal rechtwinklig gebogenen Rohres 5 g Bortrichlorid (1 Mol.) durch mäßiges Erwärmen mit der Hand hineindestilliert, wobei lebhafte Reaktion erfolgt. Wenn alles Borchlorid eindestilliert ist, wird das Einleitungsrohr aus der Flüssigkeit gezogen und das Gemisch noch etwa eine Viertelstunde auf dem Wasserbad mäßig erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird dann auf Eis gegossen, mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung schüttelt man dann mit kleinen Mengen etwa 10—15-prozentiger Natronlauge und vereinigt die alkalischen Auszüge. Beim Übersättigen dieser alkalischen Auszüge mit Salzsäure scheidet sich ein Öl aus, das wieder mit Äther aufgenommen wird. Beim freiwilligen Verdunsten dieser mit geglühtem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt Phenylborsäure als krystallinischer Rückstand. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin zeigte die Säure den von Michaelis angegebenen Schmp. von 216°. Außerdem gab sie den charakteristischen Niederschlag mit Sublimatlösung.

Bei einer Leitfähigkeitsbestimmung gaben 0.3792 g der Säure, in 25 ccm Wasser gelöst, bei 25° ein spez. Leitvermögen von $1.65 \cdot 10^{-5}$, woraus sich für das molekulare Leitvermögen der Wert 0.133 berechnet.

Chlorschwefel und Phenylmagnesiumbromid. 9 g Magnesiumspäne (2 Atom.) werden mit 60 g Brombenzol (2 Mol.) in 100 ccm Äther gelöst zusammengebracht. Nach Auflösung des Magnesiums lässt man unter zeitweiliger Kühlung mit Eiswasser 25.6 g (1 Mol.) Chlorschwefel (S_2Cl_2), mit Äther verdünnt, eintropfen. Das Reaktionsprodukt wird mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure zersetzt und die ätherische Schicht abgetrennt, worauf die wäßrige Schicht nochmals ausgeäthert wird. Aus der über Chlorcalcium getrockneten Ätherlösung wird der Äther abdestilliert. Da der Rückstand in der Kälte nicht erstarre, unterwarf man ihn einer Vakuumdestillation. Dabei ging zwischen 120° und 130° bei 10 mm Druck zunächst eine rasch erstarrende Fraktion über, die sich als Diphenyl erwies. Dann folgte bei 190—200° eine Fraktion, die ebenfalls erstarre und, aus Alkohol umkristallisiert, den Schmp. 60—61° zeigte. Durch die Analyse wurde dieses Produkt als Phenyldisulfid identifiziert.

0.1854 g Sbst.: 0.4475 g CO_2 , 0.0773 g H_2O .

$C_{12}H_{10}S_2$. Ber. C 66.06, H 4.62.

Gef. » 65.88, » 4.67.

Thionylchlorid und Phenylmagnesiumbromid. 9 g Magnesiumspäne (2 Atom.) wurden mit 60 g Brombenzol (2 Mol.) in 100 ccm Äther gelöst zusammengebracht. Nach Auflösung des Magnesiums erfolgt die Zugabe von 21.9 g Thionylchlorid (1 Mol.) mittels Tropftrichters und unter zeitweiser Eisswasser-Kühlung. Das Reaktionsprodukt wird nach der Zersetzung mit Wasser und verdünnter Salzsäure ausgeäthert. Von der mit Chlorcalcium getrockneten Lösung wird der Äther abdestilliert, worauf der Rückstand in der Kälte erstarrt. Aus Ligroin krystallisiert die Substanz und zeigt den für Phenylsulfoxid angegebenen Schmp. von 70—71°. Eine Analyse gab für Phenylsulfoxid stimmende Zahlen:

0.1823 g Sbst.: 0.4739 g CO₂, 0.0846 g H₂O.
 $C_{12}H_{10}SO$. Ber. C 71.24, H 4.98.
 Gef. • 70.89, • 5.19.

Zur weiteren Identifizierung wurden 1.5 g des Produkts in Eisessig gelöst und mit 0.43 g Kaliumpermanganat oxydiert. Das Oxydationsprodukt zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. des Sulfonylbenzids 122—123° und stimmte auch in allen anderen Eigenschaften mit diesem Körper überein.

Thionylchlorid und Benzylmagnesiumbromid. 4.8 g Magnesiumspäne (2 Atom.) und 25.2 g Benzylchlorid (2 Mol.), in 100 ccm Äther gelöst, werden zusammengebracht und nach beendeter Umsetzung 11.9 g Thionylchlorid (1 Mol.) mit Äther verdünnt zugetropft. Bei der Zersetzung mit Wasser und verdünnter Salzsäure scheidet sich ein Reaktionsprodukt fest ab, so daß es gleich abfiltriert und auf Ton getrocknet werden kann. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol zeigt es den Schmp. des Benzylsulfoxids 133°. In Äther und Alkohol ist es in der Kälte schwer löslich; die Angabe »sehr löslich in Äther und Alkohol«, die sich sowohl in der Arbeit von Märcker¹⁾, als auch in Beilsteins²⁾ Handbuch findet beruht wohl auf einem Druckfehler. Mit Kaliumpermanganat in Eisessiglösung oxydiert, lieferte es das bei 150° schmelzende Benzylsulfon. Eine Schwefelbestimmung gab für Benzylsulfoxid stimmende Werte.

0.1097 g Sbst.: 0.1125 g BaSO₄.
 $C_{14}H_{14}SO$. Ber. S 13.91. Gef. S 14.08.

Aus der ätherischen Schicht des Reaktionsgemisches hinterbleibt nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers ein Sirup, der bei Behandlung mit Methylalkohol in der Kältemischung erstarrt. In allen Lösungsmitteln leicht löslich, ließ sich der Körper aus verdunstendem Methylalkohol am besten umkrystallisieren und schmolz

¹⁾ Ann. d. Chem. 136, 90.

²⁾ Bd. II, S. 1055.

dann bei 49°. Durch eine Schwefelbestimmung und sein Verhalten bei der Oxydation wurde er als Benzylsulfid erkannt. 0.5 g des Produkts, in 10 g Salpetersäure von der Dichte 1.3 eingetragen, gaben ein gelbes Öl, das beim Eingießen in Wasser erstarrte. Das Oxydationsprodukt war Benzylsulfoxid, das bei 133° schmolz und zu Benzylsulfon oxydiert werden konnte.

0.1064 g Sbst.: 0.1185 g BaSO₄.

C₁₄H₁₄S. Ber. S 14.95. Gef. S 15.30.

symm. Diäthylsulfit und Phenylmagnesiumbromid.

4.8 g Magnesiumspäne (2 Atom.) werden mit 31.4 g Brombenzol (2 Mol.), in 100 ccm Äther gelöst, angesetzt. Nach beendeter Reaktion werden 13.8 g Äthylsulfit (1 Mol.) (aus Thionylchlorid und Alkohol) zugetropft. Nach dem Zersetzen mit Eis und Salzsäure wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Der erstarrende Rückstand krystallisiert aus Ligroin. Schmp. 70—71°. Bei Mischung mit dem oben erhaltenen Phenylsulfoxid trat keine Depression des Schmelzpunkts ein.

symm. Diäthylsulfit und Benzylmagnesiumchlorid.

4.8 g Magnesiumspäne (2 Atom.) und 25.2 g Benzylchlorid (2 Mol.) werden wie gewöhnlich in 100 ccm Äther in Reaktion gebracht und dann 13.8 g (1 Mol.) des Esters zugetropft. Beim Zersetzen mit Wasser und verdünnter Salzsäure scheidet sich das Reaktionsprodukt gleich fest aus. Nach der Umkrystallisation aus Alkohol zeigt es den Schmp. des Benzylsulfoxids 133°.

unsymm. Diäthylsulfit und Phenylmagnesiumbromid.

2.4 g Magnesiumspäne (1 Atom) und 16 g Brombenzol (1 Mol.) in 50 ccm Äther werden wie oben mit 13.8 g (1 Mol.) Diäthylsulfit (aus Silbersulfit und Jodäthyl) zusammengebracht. Nach Beendigung der lebhaften Reaktion wird wie oben zersetzt, ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird, da er nicht von selbst krystallisiert, der Destillation im Vakuum unterworfen. Bei 14 mm Druck und 165—170° geht der größte Teil über. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen und erweist sich nach Umkrystallisation aus Äther, durch den Schmp. von 42°, seine Löslichkeitsverhältnisse und durch die Schwefelbestimmung als Äthylphenylsulfon.

0.1022 g Sbst.: 0.1358 g BaSO₄.

C₉H₁₀SO₂. Ber. S 18.82. Gef. S 18.23.

Greifswald, Chemisches Institut.